

NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY, AND MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL THEREOF

Patent number: JP7230802
Publication date: 1995-08-29
Inventor: MITACHI TAKEHITO
Applicant: SHARP CORP
Classification:
- **international:** H01M4/02; H01M4/58; H01M10/40
- **european:**
Application number: JP19940307875 19941212
Priority number(s):

Abstract of JP7230802

PURPOSE: To provide a favorable nonaqueous secondary battery in which low-cost material is used, in which discharge of a positive electrode or charge of a negative electrode is not performed to simplify battery manufacturing processes, and in which dendrite is not generated by repeated charge and discharge even with combination of the negative electrode of carbon or graphite to/from which Li can be inserted or dissociated with the positive electrode including Li-Mn composite oxide.

CONSTITUTION: A nonaqueous secondary battery comprises a positive electrode, a negative electrode, and a nonaqueous ion transmission body. The negative electrode includes lithium, or it comprises active material to/from which lithium can be inserted/dissociated. The positive electrode comprises active material including lithium-manganese composite oxide, and an X-ray diffraction line of the oxide by a CuK α beam has peaks in ranges 15.2-15.6 deg., 18.6-18.8 deg. and 24.5-25.1 deg. respectively. The ratio of the peak intensity of the diffraction line in a range of 27-33 deg. to the peak intensity in the range of 15.2-15.6 deg. is less than 0.02.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-230802

(43) 公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	C			
4/58				
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平6-307875

(22) 出願日 平成6年(1994)12月12日

(31) 優先権主張番号 特願平5-328890

(32) 優先日 平5(1993)12月21日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 見立 武仁

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

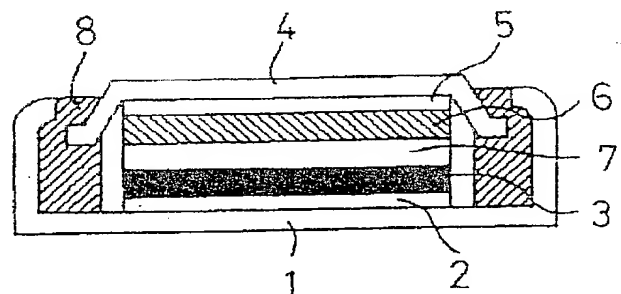
(74) 代理人 弁理士 野河 信太郎

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池およびその正極活物質の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 安価な原料を使用し、正極の放電又は負極の充電を行わず電池製造工程が簡素化され、L i の挿入脱離の可能な炭素や黒鉛等の負極と、L i M n 複合酸化物を含む正極との組合せにおいても繰返し充放電によってデンドライトの発生しない良好な非水系二次電池を提供することを目的としている。

【構成】 正極、負極及び非水系のイオン伝導体からなる非水系二次電池であって、負極がリチウムを含むか又はリチウムが挿入脱離可能な活物質からなり、正極がリチウム マンガンの複合酸化物を含む活物質からなり、かつその酸化物のCu K α 線によるX線回折線が、少なくとも15. 2 \sim 15. 6 $^{\circ}$ 、18. 6 \sim 18. 8 $^{\circ}$ 及び24. 5 \sim 25. 1 $^{\circ}$ の範囲にそれぞれピークを有しており、前記15. 2 \sim 15. 6 $^{\circ}$ の範囲のピーク強度に対する27 \sim 33 $^{\circ}$ の範囲のピーク強度の比が0. 02より小さい非水系二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極及び非水系のイオン伝導体からなる非水系二次電池であって、

負極がリチウムを含むか又はリチウムが挿入 脱離可能な活物質からなり、

正極がリチウム マンガンの複合酸化物を含む活物質からなり、かつその酸化物のCuK α 線によるX線回折線が、少なくとも15.2 $^{\circ}$ ～15.6 $^{\circ}$ 、18.6 $^{\circ}$ ～18.8 $^{\circ}$ 及び24.5 $^{\circ}$ ～25.1 $^{\circ}$ の範囲にそれぞれピークを有しており、前記15.2 $^{\circ}$ ～15.6 $^{\circ}$ の範囲のピーク強度に対する27 $^{\circ}$ ～33 $^{\circ}$ の範囲のピーク強度の比が0.02より小さいことを特徴とする非水系二次電池。

【請求項2】 X線回折線の15.2 $^{\circ}$ ～15.6 $^{\circ}$ の範囲のピーク強度に対する18.6 $^{\circ}$ ～18.8 $^{\circ}$ の範囲のピーク強度の比が0.02～1.5の範囲内である請求項1記載の非水系二次電池。

【請求項3】 リチウム マンガンの複合酸化物が、 $Li_x MnO_y$ ($0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $1.9 \leq y \leq 2.2$)

なる組成式を満たすものである請求項1記載の非水系二次電池。

【請求項4】 負極の活物質が、リチウムが挿入 脱離の可能な炭素である請求項1記載の非水系二次電池。

【請求項5】 負極の活物質が、リチウムが挿入 脱離の可能な黒鉛である請求項1記載の非水系二次電池。

【請求項6】 α 型、 β 型、 γ 型、 δ 型、 ε 型、 η 型、 λ 型、電解型又はラムズデライト型の MnO_2 、 Mn_5O_8 、 Mn_2O_3 、 $MnOOH$ 及び $LiMn_2O_4$ なる群より選ばれた少なくとも1種のマンガン化合物と、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、蟻酸リチウム、酢酸リチウム、安息香酸リチウム、クエン酸リチウム、乳酸リチウム、シュウ酸リチウム、ピルビン酸リチウム、ステアリン酸リチウム、酒石酸リチウム及び Li_2MnO_3 なる群より選ばれた少なくとも1種のリチウム化合物とを混合し、該混合物を、

(i) 400 $^{\circ}$ ～2000 $^{\circ}$ Cの温度で、かつ酸素含有量が実質的に0体積%より大きく10体積%以下の範囲内の雰囲気中、又は

(ii) 250 $^{\circ}$ C以上の温度で、かつ還元性雰囲気中で焼成してリチウム マンガン複合酸化物を得ることからなる請求項1記載の非水系二次電池の正極活物質の製造方法。

【請求項7】 還元性雰囲気中、炭化水素類又は水素雰囲気である請求項6記載の正極活物質の製造方法。

【請求項8】 還元性雰囲気中、水素雰囲気である請求項7記載の正極活物質の製造方法。

【請求項9】 還元性雰囲気中、水素を0体積%より大きく30体積%以下の範囲内で含有する雰囲気である請

求項7記載の正極活物質の製造方法。

【請求項10】 還元性雰囲気中、プロパン雰囲気である請求項6記載の正極活物質の製造方法。

【請求項11】 プロパンを0体積%より大きく50体積%以下の範囲内で含有する還元性雰囲気中、300 $^{\circ}$ ～2000 $^{\circ}$ Cの温度範囲内で焼成する請求項10記載の正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【産業上の利用分野】 この発明は非水系二次電池及びその正極活物質の製造方法に関する。さらに詳しくは、負極の活物質がリチウムを含むか又はリチウムの挿入 脱離の可能な物質からなり、正極の活物質がリチウム マンガンの複合酸化物からなる非水系二次電池及びリチウム マンガンの複合酸化物の製造方法に関する。

【0002】

20 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 電子機器等の小型、省電力化に伴って、リチウム等アルカリ金属を利用した二次電池が注目されている。しかし、負極にリチウムなどアルカリ金属を単体で用いた場合には、充放電の繰り返し、つまりアルカリ金属の溶解-析出過程により、金属の析出面上にデンドライト（樹枝状結晶）が生成し、成長することとなる。その結果、このデンドライトがセパレータを貫通し、正極と接すると、電池内部の短絡を誘発するという問題があった。

【0003】 また、負極にアルカリ金属合金を用いると、アルカリ金属単体の時に比べ、デンドライトの発生が抑制され、充放電サイクル特性が向上するが、金属の析出面上のデンドライトの生成が完全になくなるわけではなく、電池内部の短絡が起こることもある。近年になって、負極に、金属の溶解-析出過程、或いは溶解-析出-固体内拡散過程を利用するアルカリ金属やそれらの合金の代りに、アルカリ金属イオンの吸収-放出過程を利用した炭素や導電性高分子等の有機材料が使用されている。これにより、アルカリ金属やそれらの合金を用いた場合に起こるデンドライトの生成が原理上起こらなくなり、電池内部の短絡の問題が激減するに至った。

【0004】 一方、正極としては、五酸化バナジウム、二硫化チタン、三酸化タングステン、二酸化マンガン、リチウム コバルト酸化物 ($LiCoO_2$)、リチウム ニッケル酸化物 ($LiNiO_2$)、スピネル型リチウム マンガン酸化物 ($LiMn_2O_4$)等を用いることが検討されている。五酸化バナジウムは、合成直後、充電状態の活物質として働くものであり、特願昭61-11678号、特願昭61-116757号、特願平1-246763号、特願平3-105858号等に開示されている。これらにおいては、超急冷法等で作製できる非晶質五酸化バナジウムを正極に用いることによって、高電圧を有し、良好な充放電サイクル寿命を示すリチウム二次電池が得られることが開示されている。

【0005】さらに、高電位を有する正極活物質として、リチウム コバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウム ニッケル酸化物 (LiNiO_2)、これらの複合酸化物、あるいはこれらの酸化物にさらに他の元素を添加した複合酸化物が、特開昭55-136131号公報、特開昭62-90863号公報、特開昭62-256371号公報、特開昭62-264560号公報、特開平3-64860号公報、特開平4-28162号公報、特開平4-155775号公報等に開示されている。さらに、これらの正極活物質を含む電極を用いることにより、高電圧を示すリチウム二次電池を得ることが提案されている。しかしこれらの物質は原料が高価であるため、電池作製時のコスト面で問題がある。

【0006】これに対して、原料が比較的安価である二酸化マンガン、リチウム含有二酸化マンガン、あるいはこれらの酸化物に他の元素を添加した複合酸化物が、特開昭63-114064号公報、特開昭63-114065号公報、特開平1-294362号公報、特開平1-307159号公報、特開平3-67464号公報、特開平3-108262号公報、特開平3-110757号公報、特開平3-110758号公報等に開示されている。これら物質は、合成直後は充電状態の活物質として働く。このため、負極活物質として、初期に放電状態にあるリチウムの挿入 脱離の可能な炭素や黒鉛等を、上記正極活物質と組合せて用いた場合には、まず正極を放電するかあるいは負極を充電する必要がある、電池作製時に工程が増えるという問題点がある。

【0007】また、スピネル型リチウム マンガン酸化物 (LiMn_2O_4)、あるいはこの酸化物に他の元素を添加した複合酸化物が、T. Ohzuku, M. Tagawa, and T. Hirai, J. Electrochem. Soc., 137, 769 (1990) 及び特開平2-270268号公報、特開平3-108261号公報、特開平4-14757号公報、特開平4-141954号公報、特開平4-147573号公報等に開示されている。これら複合酸化物を用いることにより上記問題点が解決されるが、電位が高すぎ、電解液及び電解質を分解しやすく、また充放電容量が小さい等という問題がある。

【0008】このように、公知の正極活物質にはそれぞれに問題があり、新規な正極活物質を用いた非水系二次電池、特にリチウム二次電池を提供することが望まれていた。本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、安価な原料を使用しながら、従来必要であった正極の放電又は負極の充電工程を行う必要なく電池製造工程が比較的簡素化され、さらに、リチウムの挿入 脱離の可能な炭素や黒鉛等の負極と、リチウム マンガンの複合酸化物を含む正極との組合せにおいても繰返し充放電によってデンドライトの発生しない良好な非水系二次電池及びその正極活物質の製造方法を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、正極、負極及び非水系のイオン伝導体からなる非水系二次電池であって、負極がリチウムを含むか又はリチウムが挿入 脱離可能な活物質からなり、正極がリチウム マンガンの複合酸化物を含む活物質からなり、かつその酸化物のCuK α 線によるX線回折線が、少なくとも15. 2~15. 6°、18. 6~18. 8°及び24. 5~25. 1°の範囲にそれぞれピークを有しており、前記15. 2~15. 6°の範囲のピーク強度に対する27~33°の範囲のピーク強度の比が0. 02より小さい非水系二次電池が提供される。

【0010】また、 α 型、 β 型、 γ 型、 δ 型、 ϵ 型、 η 型、 λ 型、電解型又はラムスデライト型の MnO_2 、 Mn_5O_8 、 Mn_2O_3 、 MnOOH 及び LiMn_2O_4 なる群より選ばれたマンガン化合物と、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、硫酸リチウム、酢酸リチウム、安息香酸リチウム、クエン酸リチウム、乳酸リチウム、シュウ酸リチウム、ピルビン酸リチウム、ステアリン酸リチウム、酒石酸リチウム及び Li_2MnO_3 なる群より選ばれたリチウム化合物とを混合し、該混合物を、400~2000℃の温度範囲内、かつ酸素含有量が実質的に0体積%より大きく10体積%以下の範囲内の雰囲気中で焼成してリチウム マンガンの複合酸化物を得ることからなる上記非水系二次電池の正極活物質の製造方法が提供される。

【0011】本願発明の非水系二次電池における正極は、活物質としてリチウム マンガン複合酸化物からなる。このリチウム マンガン複合酸化物は、第1群のマンガン酸化物と第2群のリチウム化合物とを混合し、この混合物を、約400~約2000℃の温度範囲内、かつ酸素含有量が実質的に0体積%より大きく10体積%以下の範囲内の雰囲気中で焼成することにより得られる。また、前記混合物を、約250℃以上の温度範囲内、かつ還元性雰囲気中で焼成しても得ることもできる。このようにして得られたリチウム マンガン複合酸化物は、

Li_xMnO_y ($0.8 \leq x \leq 1.2$, $1.9 \leq y \leq 2.2$)

なる組成式を満たすものである。

【0012】第1群のマンガン酸化物には、 α 型、 β 型、 γ 型、 δ 型、 ϵ 型、 η 型、 λ 型、電解型 (EMDと略)、ラムスデライト (Ramsdellite) 型の MnO_2 、 Mn_5O_8 、 Mn_2O_3 、 MnOOH 及び LiMn_2O_4 が含まれる。第1群のマンガン酸化物は、上記以外のマンガン化合物であってもよいが、酸化物中において3価以上のマンガンが多数占めていることを必須とする。これは正極活物質としてのリチウム マンガン複合酸化物が良好な性能を示すためには、該酸化物中に3価以上の

5

マンガンが多数占めていることが必要だからである。第1群のマンガン酸化物は、酸素含有量が0体積%より大きく10体積%以下の範囲内の雰囲気中で焼成されるため、2価以下のマンガンは酸化されて3価以上となることは困難である。従って、正極の活物質の原料において3価以上のマンガンが多数を占めている必要がある。2価以下のマンガン酸化物を上記条件で焼成しても、上記のX線回折線におけるピーク値は得られ難い。第2群のリチウム化合物には、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、硫酸リチウム、酢酸リチウム、安息香酸リチウム、クエン酸リチウム、乳酸リチウム、シュウ酸リチウム、ピルビン酸リチウム、ステアリン酸リチウム、酒石酸リチウム及び Li_2MnO_3 が含まれる。

【0013】第1群のマンガン酸化物より選ばれたマンガン化合物の少なくとも1種と第2群のリチウム化合物より選ばれたリチウム化合物の少なくとも1種とを、焼成後のリチウム-マンガン複合酸化物の組成比において、 $\text{Li}:\text{Mn}=0.8:1\sim1.2:1$ の範囲、 $\text{Mn}:\text{O}=1:2.2\sim1:1.9$ の範囲になるよう混合する。第1群のマンガン酸化物及び第2群のリチウム化合物の混合量は、その組成比、焼成条件及び焼成容器等から適宜決定される。この組成比の範囲外では、得られた複合酸化物は上記X線回折線の範囲にピーク強度を持たないことがある。さらに、これを非水系二次電池の正極活物質として適用させたとき、電極の抵抗及び分極が大きくなり、その結果放電容量が小さくなり、実用的でない。

【0014】混合する方法は、乾式の方法及び湿式の方法が適用できる。第1群のマンガン酸化物及び第2群のリチウム化合物が粉体の場合は、これらをブレンダー等で混合する方法、一方が水等の溶媒に可溶であるときは、その溶液中に不溶物を混合する方法、双方が可溶であるときは両溶液を混合して、蒸発や冷却などで溶媒を除去し、混合する方法などが挙げられる。

【0015】焼成は、上記混合物を酸素含有量が実質的に0体積%より大きく約10体積%以下の範囲内、より好ましくは0体積%より大きく約5体積%以下の範囲内の雰囲気中で行われる。ここで、酸素含有量が実質的に0体積とは、数ppb以下の濃度をいう。酸素含有量を約10体積%以下にするために、雰囲気を減圧して真空付近にしたり、アルゴン又は窒素等の不活性ガスで置換したりすることが挙げられる。酸素含有量が約10体積%より大きな雰囲気中で焼成すると、得られた複合酸化物は前記X線回折線の範囲にピーク強度を持たないことがある。従って、これを非水系二次電池の正極活物質として適用させたとき、正極の抵抗及び分極が大きくなり、その結果放電容量が小さくなり、実用的でない。

【0016】このような雰囲気中で焼成する場合の焼成

6

温度は約400～約2000℃の範囲が好ましい。焼成温度が約400℃より低い場合は、得られた複合酸化物の結晶性が低く、前記X線回折線の範囲にピーク強度を持たないため、上記と同様に非水系二次電池の正極活物質としては実用的でない。また、約2000℃より高い温度での焼成は却って経済的でない。

【0017】また、上記混合物を還元性雰囲気中で焼成してもよい。還元性雰囲気としては、水素又は炭化水素類(例:メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン、2-ブチン、アセチレン、ピフェニル、ピフェニルアセチレン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、アントラセン、ヘキサメチルベンゼン、シクロヘキサン、ピレン、ピリジン、アリルベンゼン、アニリン、フェノール、1,2-ジブromoエチレン、スチレン、アクリロニトリル、ピロール、チオフェン、ブチルクロリド、ペンタノール、アニソール、アセトン、酪酸エチル等)の単独雰囲気、又は水素もしくは炭化水素類と窒素、アルゴンもしくはヘリウム等との混合気体による雰囲気が挙げられる。水素又は炭化水素類は、常温で気体、液体又は固体と様々な状態で存在する。従って、使用する炭化水素類によって供給する方法が異なる。例えば、ボンベで入手できる水素、エタン、プロパン、アセチレン等はそのまま又はアルゴン、窒素等のガスとともに供給することができる。ベンゼン、トルエン、スチレン、アニリン、ピロール、ペンタノール、アニソール、アセトン、酪酸エチル等の常温で液体の物質、あるいはピフェニル等の常温では固体であるが温度を上げて液体にした物質は、バブラー法、蒸発法等によって供給することができる。常温で固体であるナフタレン、アントラセン等は、昇華法又は上記第1群のマンガン酸化物及び第2群のリチウム化合物の混合物に混合して供給することができる。

【0018】特に、還元性雰囲気が水素である場合には、水素含有量が0体積%より大きく約30体積%以下の範囲内であることが好ましい。この場合の焼成温度は250～2000℃が好ましい。水素含有量が約30体積%より大きな雰囲気中で焼成すると、還元が進みすぎるため、得られた複合酸化物は前記X線回折線の範囲にピーク強度を持たないことがある。従って、非水系二次電池の正極活物質として適用させたとき、上記と同様に実用的でない。焼成温度が250℃より低い場合には、結晶性が低く、前記X線回折線の範囲にピーク強度を持たないことがあり、上記と同様に実用的でない。また、約2000℃より高い温度での焼成は却って経済的でない。

【0019】還元性雰囲気がプロパンである場合には、プロパン含有量が0体積%より大きく約50体積%以下の範囲内であることが好ましい。この場合の焼成温度は300～2000℃が好ましい。プロパン含有量が約50体積%より大きな雰囲気中で焼成すると、プロパンの気相での熱分解合成により生成した炭素が、得られるリチ

ウム マンガン複合酸化物に混合されるため好ましくない。焼成温度が300℃より低い場合には、結晶性が低く、前記X線回折線の範囲にピーク強度を持たないことがあり、上記と同様実用的でない。また、約2000℃より高い温度での焼成は却って経済的でない。

【0020】また、リチウム マンガン複合酸化物を、上記第1群のマンガン酸化物、第2群のリチウム化合物及び常温で固体であるナフタレン、アントラセン等を混合して合成する場合には、焼成炉の雰囲気堆積、物質の蒸気圧等の物性により、仕込み量、焼成温度は適宜変化させることができる。上記リチウム マンガン複合酸化物について、X線源にCuK α 線を用いて、常法の粉末X線回折法により回折線を求めた場合、10~50°における回折角2 θ に存在する主な回折線のピークは、少なくとも15.2~15.6°、18.6~18.8°、24.5~25.1°の範囲にそれぞれ表れ、かつ、15.2~15.6°の範囲のピーク強度に対する27~33°の範囲のピーク強度の比は0.02より小さいことが必要である。15.2~15.6°のピークは、斜方晶系に属するPmnmであるLiMnO₂の(010)と斜方晶系に属するPm2mであるLiMnO₂の(010)とを示すものであり、18.6~18.8°のピークは、スピネル型であるLiMn₂O₄の(111)と単斜晶系に属するLi₂MnO₃の(002)とを示すものであり、24.5~25.1°のピークは、PmnmであるLiMnO₂の(110)とPm2mであるLiMnO₂の(011)とを示すものであると考えられる。上記の範囲以外に、35.6°近傍、36.9°近傍、37.6°近傍、39.4°近傍、40.8°近傍、42.6°近傍、45.1°近傍及び47.4°近傍の各範囲にもそれぞれピークを有していてもよい。これら回折線にピークを有する場合には、15.2~15.6°の範囲に存在するピーク強度(I₀)に対する各々のピーク強度(I)の比(I/I₀)は、18.6~18.8°、24.5~25.1°、35.6°近傍、36.9°近傍、37.6°近傍、39.4°近傍、40.8°近傍、42.6°近傍、45.1°近傍及び47.4°近傍において、それぞれ0.02~1.5、0.7~0.2、0.15~0.3、0.05~0.25、0.05~0.2、0.45~0.75、0.05~0.3、0~0.15、0.5~1.1及び0~0.05であることが好ましい。上記のX線回折線におけるピーク位置及び強度は、リチウム マンガン複合酸化物の原料である第1群のマンガン酸化物及び第2群のリチウム化合物の種類、混合の割合、焼成時の酸素含有量及び焼成温度によって変化する。これは、結晶性及び結晶の大きさが変化するためである。しかし、いずれの条件においても、良好な正極活物質としてのリチウム マンガン複合酸化物は、X線回折線の15.2~15.6°、18.6~18.8°及

び24.5~25.1°の範囲にそれぞれピークがあり、15.2~15.6°の範囲のピーク強度に対する27~33°の範囲のピーク強度の比が0.02より小さいことを要する。

【0021】ここで、X線回折線15.2~15.6°のピーク強度に対する18.6~18.8°のピーク強度の比は、0.02~1.5の範囲が好ましく、より好ましくは0.02~1.0の範囲、さらに好ましくは0.02~0.4の範囲である。前記ピーク強度の比が0.02より小さいリチウム マンガン複合酸化物を得ることは上記製造方法では困難であり、ピーク強度の比が1.5より大きいと、上記と同様に、非水系二次電池の正極活物質として適用させたとき、実用的でない。さらに、ピーク強度の比率が1.0より大きくなると、X線回折線の20.8°、21.8°、28.1°、32.6°、36.2°、38.7°、44.0°、44.7°及び49.0°付近に微小強度のピークが出現することがある。また、ごく稀に、ピーク強度の比が0.4を越えると、多くの極微小強度のピークが出現することがある。これらピークはいずれも、前記原料の第1群のマンガン酸化物及び第2群のリチウム化合物の種類、混合の割合、焼成時の酸素含有量及び焼成温度によって結晶性及び結晶の大きさが変化するため、出現したり消滅したりする。

【0022】正極は、上記のように合成して得られるリチウム マンガン複合酸化物を正極活物質として、これに導電材、結着材及び場合によっては、固体電解質等を混合して形成することができる。導電材には、アセチレンブラック、グラファイト粉末等の炭素類や、金属粉末等を用いることができるが、これに限定されない。結着材には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッカビニリデン等のフッ素系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系ポリマー等を用いることができるが、これに限定されない。これらの混合比は、活物質100重量部に対して、導電材を5~50重量部、結着材を1~30重量部とすることができる。導電材が5重量部より少ないと、電極の抵抗あるいは分極等が大きくなり、放電容量が小さくなるため実用的なりチウム二次電池が作製できない。導電材が50重量部より多いと(混合する導電材の種類により重量部は変わる)、電極内に含まれる活物質量が減るため、正極としての放電容量が小さくなり好ましくない。結着材が1重量部より少ないと、結着能力がなくなってしまう、30重量部より多いと、導電材の場合と同様に、電極内に含まれる活物質量が減り、さらに、電極の抵抗あるいは分極等が大きくなって放電容量が小さくなるため実用的ではない。

【0023】また、本発明の非水系二次電池における負極は、金属リチウム、リチウムアルミニウム等のリチウム合金や、リチウムイオンをドーブ脱ドーブできる物質、例えば、導電性高分子(ポリアセチレン、ポリチオ

フェン、ポリパラフェニレン等)、熱分解炭素、触媒の存在下で気相熱分解された熱分解炭素、ピッチ、コークス、タール等から焼成した炭素、セルロース、フェノール樹脂等の高分子より焼成した炭素などや、リチウムイオンのインターカレーション/デインターカレーションの可能な黒鉛(天然黒鉛、人造黒鉛、膨脹黒鉛等)、リチウムイオンをインサージョン/デサージョンできる無機化合物(WO_2 、 MoO_2 等)等の物質単独又はこれらの複合体を用いることができる。これらの負極活物質のうち、熱分解炭素、触媒の存在下で気相熱分解された熱分解炭素、ピッチ、コークス、タール等から焼成した炭素、高分子より焼成した炭素等、黒鉛(天然黒鉛、人造黒鉛、膨脹黒鉛等)が電池特性及び安全性の面で好ましい非水系二次電池を作製することができる。

【0024】さらに、本発明の非水系二次電池におけるイオン伝導体は、例えば有機電解液、高分子固体電解質、無機固体電解質、熔融塩等を用いることができるが、中でも有機電解液が好ましい。有機電解液は、溶媒に電解質を溶解することによって調製することができる。溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン等のエステル類や、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの置換テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、ギ酸メチル、酢酸メチル等が挙げられる。これら溶媒は、1種あるいは2種以上の混合溶媒として使用することができる。また電解質としては、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、6フッ化砒素リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ハロゲン化リチウム、塩化アルミン酸リチウム等のリチウム塩が挙げられる。これら電解質は、1種或いは2種以上が混合して使用することができる。なお、溶媒、電解質は、上記に掲げたものに限定されない。有機電解液は、活性アルミ、金属リチウムなどにより脱水して用いることが好ましい。電解質中における水分量は1000ppm以下がよく、500ppm以下が好ましく、100ppm以下がさらに好ましい。また、この脱水工程の代りに、脱水された溶質又は溶媒を使用してもよく、さらにこれら脱水された溶質と溶媒とを組合せてもよい。

【0025】本発明における非水系二次電池は、上記正極及び負極に、必要に応じてニッケル網などの集電体を接合させ、さらに外部電極に接合して構成される。また、正極と負極との間に電解質を介在させ、必要に応じてポリプロピレン網などのセパレータを介在させてもよい。さらに、正極と負極とが接合された外部電極が互に

接触することがないように、ポリプロピレンやポリエチレンなどのパッキング又はハーメチックシールなどを行うことが好ましい。これら電池製造作業は、水分の侵入を防止するため外部と切斷して、アルゴンなどの不活性ガス中又は極度に乾燥した空気中において行うのが好ましい。

【0026】

【作用】本発明による非水系二次電池によれば、負極としてリチウムを含むか又はリチウムが挿入/脱離可能な活物質、正極としてリチウム/マンガン/複合酸化物を含む活物質を組み合わせるため、安価な原料が使用されるとともに、従来必要であった正極の放電又は負極の充電工程を行う必要なく、電池製造工程が比較的簡素化される。

【0027】

【実施例】本発明の非水系二次電池及びその正極活物質の製造方法の実施例を説明する。

実施例1

正極活物質の合成

炭酸リチウムと二酸化マンガン(IC No. 5)とを、リチウムとマンガンとの比で、 $\text{Li}:\text{Mn}=2:3:1$ になるように秤量し、乳鉢で混合した。その後、この混合物に $100\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力をかけてペレットを作製した。これを 800°C で5時間、空気中で焼成し、正極活物質の出発原料の1つである $\text{Li}_{2.1}\text{MnO}_{3.0}$ を合成した。この $\text{Li}_{2.1}\text{MnO}_{3.0}$ についてX線回折を行った結果、 Li_2MnO_3 であることがわかった(図1)。

【0028】次に、市販の Mn_2O_3 と上記で合成した $\text{Li}_{2.1}\text{MnO}_{3.0}$ とを、リチウムとマンガンとの比で、 $\text{Li}:\text{Mn}=1:3:1$ になるように秤量し、乳鉢で混合した。この混合粉末を錠剤成形機に入れ、 $150\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力をかけてペレットに作製した。これを 800°C で3時間、7体積%の酸素を混合した窒素雰囲気中で焼成し、正極活物質 $\text{Li}_{1.1}\text{MnO}_{2.1}$ を得た。X線源に $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて、この活物質の粉末X線回折を行なった。その結果を図2に示す。 $10\sim50^\circ$ の間における回折角 2θ に存在するおもな回折線のピークは 15.5° 、 18.8° 、 21.0° 、 22.0° 、 25.0° 、 35.7° 、 36.4° 、 37.1° 、 37.7° 、 39.5° 、 41.0° 、 42.6° 、 45.3° 、 47.6° 、 48.2° に存在し、 15.5° に対する強度比(I/I_0)は、それぞれ1.0、1.4、0.06、0.05、0.34、0.23、0.19、0.20、0.13、0.47、0.10、0.07、0.60、0.04、0.04であった。

【0029】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質を、アセチレンブラック及びポリテトラフルオロエチレンと共にそれぞれ100:10:5の割合で乳鉢にて混合した。そして、

この混合物を加圧成形することにより、直径20mm、重量0.25gのペレットを作製した。加圧成形時に、集電体として作用するチタンメッシュも導入した。チタンメッシュからチタン線をスポット溶接することにより集電を取り、水分除去のために200℃で減圧乾燥し、これを評価用の電極とした。

【0030】 正極の評価

評価は3極法を用い、対極及び参照極にリチウムを用いた。電解液には、1mol/lの過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネートを用いた。5mA/gの電流密度で、初めに4.1Vまで充電を行い、続いて同じ電流で2.0Vまで放電を行った。2回目以降も同じ電位の範囲、電流密度で充放電を繰り返した。

【0031】 その結果、前記のごとく作製した $\text{Li}_{1.1}\text{MnO}_{2.1}$ 正極の2回目の放電容量は108mAh/g、平均電位は2.86Vであった。

実施例2

正極活物質の合成

電解二酸化マンガン(IC No.1)と水酸化リチウムとを、リチウムとマンガンの比で、 $\text{Li}:\text{Mn}=1:1$ になるように秤量し、実施例1と同様にペレットに作製した。これを700℃で3時間、窒素雰囲気中で焼成し、正極活物質 LiMnO_2 を得た。X線源にCuK α 線を用いて、この活物質の粉末X線回折を行なった。その結果を図3に示す。10～50°の間における回折角2 θ に存在するおもな回折線のピークは、15.4°、18.7°、24.6°、35.6°、36.9°、37.6°、39.4°、40.8°、42.5°、45.1°、47.4°に存在し、15.4°に対する強度比(I/I₀)は、それぞれ1.0、0.15、0.25、0.22、0.14、0.16、0.51、0.07、0.05、0.67、0.05であった。

【0032】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質をアセチレンブラック及びポリテトラフルオロエチレンと共にそれぞれ100:20:15の割合で混合した以外は、実施例1と同様にして、直径20mm、重量0.25gのペレットを得た。

正極の評価

γ -ブチロラクトンとジメトキシエタンとの1:1混合溶媒に、0.5mol/lのトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを溶解した電解液を用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。

【0033】 その結果、前記のごとく作製した LiMnO_2 正極の2回目の放電容量は、121mAh/g、平均電位は2.72Vであった。

実施例3

正極活物質の合成

5%の酢酸リチウムを溶かした水溶液に電解二酸化マンガン(IC No.1)を、リチウムとマンガンの比で、 $\text{Li}:\text{Mn}=1:1$ になるように加え、80～100℃にて水を蒸発させ、次いで乳鉢で粉碎、混合した。この混合粉末を実施例1と同様にペレットに作製した。これを450℃で72時間、窒素雰囲気中で焼成し、正極活物質 $\text{LiMnO}_{1.9}$ を得た。X線源にCuK α 線を用いて、この活物質の粉末X線回折を行なった。その結果を図4に示す。10～50°の間における回折角2 θ に存在するおもな回折線のピークは、15.4°、18.6°、24.9°、35.6°、36.1°、36.9°、37.6°、39.3°、40.9°、42.4°、43.7°、45.1°、47.4°に存在し、15.4°に対する強度比(I/I₀)は、それぞれ1.0、0.44、0.24、0.23、0.08、0.22、0.18、0.63、0.07、0.05、0.04、0.99、0.06であった。

【0034】 正極の作製
以上のようにして得られた正極活物質をアセチレンブラック及びポリテトラフルオロエチレンと共にそれぞれ100:10:8の割合で混合した以外は、実施例1と同様にして、直径20mm、重量0.25gのペレットを作製した。

正極の評価

プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの2:1混合溶媒に1mol/lのヘキサフルオロリン酸リチウムを溶解した電解液を用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。

【0035】 その結果、前記のごとく作製した $\text{LiMnO}_{1.9}$ 正極の2回目の放電容量は、113mAh/g、平均電位は2.68Vであった。

実施例4

正極活物質の合成

MnOOH と酸化リチウムとを、リチウムとマンガンとの比で、 $\text{Li}:\text{Mn}=1.3:1$ になるように秤量し、実施例1と同様にペレットを作った。これを400℃で96時間、窒素雰囲気中で焼成し、正極活物質 $\text{Li}_{1.2}\text{MnO}_{2.2}$ を得た。X線源にCuK α 線を用いて、この活物質の粉末X線回折を行なった。その結果、10～50°の間における回折角2 θ に存在するおもな回折線のピークは、15.6°、18.8°、25.1°、35.7°、36.2°、36.9°、37.8°、39.5°、40.9°、42.4°、43.8°、45.1°、47.5°に存在し、15.6°に対する強度比(I/I₀)は、それぞれ1.0、0.34、0.24、0.22、0.04、0.17、0.15、0.58、0.04、0.02、0.03、0.77、0.04であった。

【0036】 正極の作製

ここでは、一般的な方法により正極を作製した。つまり、結着剤の溶液又は結着剤を分散させた懸濁液に、活物質粉末を分散し、混練しペーストを作製した。次い

で、このペーストを集電体箔上に塗布するか、又は金属三次元多孔質集電体の孔中に塗り込み、上記溶液又は懸濁液の溶媒の沸点以上の温度、かつ結着剤の融点あるいは軟化点付近の温度で、不活性雰囲気下、空气中あるいは減圧下で熱処理した。

【0037】具体的には、上記のようにして得られた正極活物質とアセチレンブラックとを、結着剤であるポリフッ化ビニリデンを溶剤N-メチル-2-ピロリドンに溶かした溶液に分散させ、正極活物質のペーストを調製した。このペーストをアルミ箔集電体上片面に塗布し、空气中60℃で仮乾燥した。その後、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンを完全に除去するために250℃で真空乾燥して正極シート電極を作製した。さらに水分除去のために200℃で減圧乾燥したものを正極として用いた。この正極は、見かけ上の表面積4cm²、電極厚み78μm(集電体の厚みが20μm)であった。

【0038】 正極の評価

プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの1:1混合溶媒に、1mol/lの過塩素酸リチウムを溶解した電解液を用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。その結果、前記のごとく作製したLi_{1.3}MnO_{3.2}正極の2回目の放電容量は、118mAh/g、平均電位は2.95Vであった。

実施例5

正極活物質の合成

二酸化マンガ(IC No.5) と硝酸リチウムとを、リチウムとマンガンの比で、Li:Mn=1:1になるように秤量し、実施例1と同様にペレットを作った。これを1100℃で4時間、2体積%の酸素を混合した窒素雰囲気中で焼成し、正極活物質LiMnO₂を得た。X線源にCuKα線を用いて、この活物質の粉末X線回折を行なった。その結果、10~50°の間における回折角2θに存在するおもな回折線のピークは、15.3°、18.7°、24.6°、35.6°、36.8°、37.5°、39.2°、40.7°、42.4°、45.0°、47.3°に存在し、15.3°に対する強度比(I/I₀)は、それぞれ1.0、0.02、0.58、0.18、0.18、0.09、0.53、0.21、0.08、0.75、0.03であった。

【0039】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質を、N-メチル-2-ピロリドンを除去するために230℃で真空乾燥した以外は実施例4と同様にして正極を作製した。この正極は、見かけ上の表面積4cm²、電極厚み83μm(集電体の厚みが20μm)であった。

正極の評価

実施例4と同様に評価した。

【0040】その結果、前記のごとく作製したLiMnO₂正極の2回目の放電容量は、131mAh/g、平均電位

は2.78Vであった。

実施例6

正極活物質の合成

三酸化マンガ(Mn₂O₃) と硝酸リチウムとを、リチウムとマンガンの比で、Li:Mn=0.9:1になるように秤量し、実施例1と同様にペレットを作った。これを600℃で18時間、10体積%の酸素を混合した窒素雰囲気中で焼成し、正極活物質Li_{0.8}MnO_{1.9}を得た。X線源にCuKα線を用いて、この活物質の粉末X線回折を行なった。その結果、10~50°の間における回折角2θに存在するおもな回折線のピークは、15.5°、18.7°、24.8°、35.6°、36.3°、36.8°、37.6°、39.3°、40.8°、42.6°、44.0°、45.2°、47.3°に存在し、15.5°に対する強度比(I/I₀)は、それぞれ1.0、1.5、0.59、0.18、0.32、0.08、0.11、0.57、0.28、0.10、0.37、0.58、0.10であった。

【0041】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質を、N-メチル-2-ピロリドンを除去するために200℃で真空乾燥した以外は実施例4と同様にして正極を作製した。この正極は、見かけ上の表面積4cm²、電極厚み76μm(集電体の厚みが20μm)であった。

【0042】 正極の評価

実施例4と同様に評価した。その結果、前記のごとく作製したLi_{0.9}MnO_{1.9}正極の2回目の放電容量は、98mAh/g、平均電位は3.26Vであった。

実施例7

正極活物質の合成

二酸化マンガ(IC No.5) と酸化リチウムとを、リチウムとマンガンの比で、Li:Mn=1.2:1になるように秤量し、実施例1と同様にペレットを作った。これを300℃で24時間、50体積%のプロパンを混合した窒素雰囲気中(ガスボンベからガスフローで供給した)で焼成し、正極活物質Li_{1.1}MnO₂を得た。X線源にCuKα線を用いて、この活物質の粉末X線回折を行なった。その結果、10~50°の間における回折角2θに存在するおもな回折線のピークは、15.5°、18.8°、24.9°、35.7°、36.2°、36.9°、37.7°、39.5°、40.8°、42.5°、43.8°、45.1°、47.5°に存在し、15.5°に対する強度比(I/I₀)は、それぞれ1.0、0.88、0.64、0.18、0.22、0.14、0.11、0.54、0.21、0.10、0.13、0.57、0.04であった。

【0043】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質を、実施例4と同

様に正極に作製した。この正極は、見かけ上の表面積 4 cm^2 、電極厚み $85 \mu\text{m}$ (集電体の厚みが $20 \mu\text{m}$) であった。

正極の評価

エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの $1:1$ 混合溶媒に、 1 mol/l の過塩素酸リチウムを溶解した電解液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして評価を行った。

【0044】その結果、前記のごとく作製した $\text{Li}_{1.1}\text{MnO}_2$ 正極の 2 回目の放電容量は、 123 mAh/g 、平均電位は 2.93 V であった。

実施例 8

正極活物質の合成

MnOOH と酸化リチウムとを、リチウムとマンガンとの比で、 $\text{Li}:\text{Mn}=1:1$ になるように秤量し、実施例 1 と同様にペレットを作った。これを 600°C で 8 時間、5 体積% のプロパンを混合した窒素雰囲気中 (ガスボンベからガスフローで供給した) で焼成し、正極活物質 LiMnO_2 を得た。X線源に $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて、この活物質の粉末 X線回折を行なった。その結果、 $10\sim 50^\circ$ の間における回折角 2θ に存在するおもな回折線のピークは、 15.5° 、 18.7° 、 24.9° 、 35.7° 、 36.2° 、 36.9° 、 37.6° 、 39.4° 、 40.7° 、 42.5° 、 43.9° 、 45.0° 、 47.4° に存在し、 15.5° に対する強度比 (I/I_0) は、それぞれ 1.0 、 0.51 、 0.58 、 0.18 、 0.08 、 0.10 、 0.10 、 0.63 、 0.23 、 0.12 、 0.05 、 0.57 、 0.03 であった。

【0045】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質を、実施例 4 と同様に正極に作製した。この正極は、見かけ上の表面積 4 cm^2 、電極厚み $73 \mu\text{m}$ (集電体の厚みが $20 \mu\text{m}$) であった。

正極の評価

実施例 7 と同様にして評価を行った。

【0046】その結果、前記のごとく作製した LiMnO_2 正極の 2 回目の放電容量は、 125 mAh/g 、平均電位は 2.83 V であった。

実施例 9

正極活物質の合成

400°C で 10 時間、30 体積% のプロパンを混合した窒素雰囲気中で焼成した以外は、実施例 8 と同様に正極活物質 LiMnO_2 を得た。X線源に $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて、この活物質の粉末 X線回折を行なった。その結果、 $10\sim 50^\circ$ の間における回折角 2θ に存在するおもな回折線のピークは、 15.5° 、 18.8° 、 24.7° 、 35.6° 、 36.3° 、 36.9° 、 37.5° 、 39.4° 、 40.8° 、 42.5° 、 44.0° 、 45.0° 、 47.4° に存在し、 15.5° に対

する強度比 (I/I_0) は、それぞれ 1.0 、 0.66 、 0.16 、 0.15 、 0.12 、 0.08 、 0.49 、 0.24 、 0.14 、 0.11 、 0.61 、 0.04 であった。

【0047】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質を、実施例 4 と同様に正極に作製した。この正極は、見かけ上の表面積 4 cm^2 、電極厚み $81 \mu\text{m}$ (集電体の厚みが $20 \mu\text{m}$) であった。

正極の評価

実施例 7 と同様にして評価を行った。

【0048】その結果、前記のごとく作製した LiMnO_2 正極の 2 回目の放電容量は、 115 mAh/g 、平均電位は 2.90 V であった。

実施例 10

正極活物質の合成

電解二酸化マンガン (IC No. 1) と酸化リチウムとを、リチウムとマンガンとの比で、 $\text{Li}:\text{Mn}=1:1$ になるように秤量し、実施例 1 と同様にペレットを作った。これを 1100°C で 5 時間、0.01 体積% のプロパンを混合したアルゴン雰囲気中 (ガスボンベからガスフローで供給した) で焼成し、正極活物質 LiMnO_2 を得た。X線源に $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて、この活物質の粉末 X線回折を行なった。その結果、 $10\sim 50^\circ$ の間における回折角 2θ に存在するおもな回折線のピークは、 15.3° 、 18.7° 、 24.6° 、 35.5° 、 36.3° 、 36.9° 、 37.5° 、 39.3° 、 40.7° 、 42.5° 、 44.0° 、 45.1° 、 47.4° に存在し、 15.3° に対する強度比 (I/I_0) は、それぞれ 1.0 、 0.33 、 0.62 、 0.18 、 0.10 、 0.13 、 0.08 、 0.58 、 0.25 、 0.12 、 0.09 、 0.66 、 0.04 であった。

【0049】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質を、実施例 4 と同様に正極に作製した。この正極は、見かけ上の表面積 4 cm^2 、電極厚み $75 \mu\text{m}$ (集電体の厚みが $20 \mu\text{m}$) であった。

正極の評価

40 実施例 7 と同様にして評価を行った。

【0050】その結果、前記のごとく作製した LiMnO_2 正極の 2 回目の放電容量は、 129 mAh/g 、平均電位は 2.85 V であった。

実施例 11

正極活物質の合成

250°C で 5 時間、30 体積% の水素を混合した窒素雰囲気中で焼成した以外は、実施例 10 と同様に正極活物質 LiMnO_2 を得た。X線源に $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて、この活物質の粉末 X線回折を行なった。その結果、 $10\sim 50^\circ$ の間における回折角 2θ に存在するおもな回折

線のピークは、 15.4° 、 18.8° 、 24.7° 、 35.6° 、 36.3° 、 36.9° 、 37.6° 、 39.4° 、 40.7° 、 42.6° 、 44.1° 、 45.1° 、 47.3° に存在し、 15.4° に対する強度比 (I/I_0) は、それぞれ 1.0 、 0.35 、 0.59 、 0.17 、 0.09 、 0.17 、 0.08 、 0.51 、 0.22 、 0.15 、 0.08 、 0.58 、 0.03 であった。

【0051】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質を、実施例4と同様に正極に作製した。この正極は、見かけ上の表面積 4 cm^2 、電極厚み $70\text{ }\mu\text{m}$ (集電体の厚みが $20\text{ }\mu\text{m}$) であった。

正極の評価

実施例7と同様にして評価を行った。

【0052】 その結果、前記のごとく作製した LiMnO_2 正極の2回目の放電容量は、 126 mAh/g 、平均電位は 2.77 V であった。

実施例12

正極活物質の合成

300°C で5時間、5体積%の水素を混合した窒素雰囲気中で焼成した以外は、実施例10と同様に正極活物質 LiMnO_2 を得た。X線源に $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて、この活物質の粉末X線回折を行なった。その結果、 $10\sim 50^\circ$ の間における回折角 2θ に存在するおもな回折線のピークは、 15.5° 、 18.8° 、 24.8° 、 35.6° 、 36.4° 、 37.0° 、 37.6° 、 39.4° 、 40.8° 、 42.6° 、 44.1° 、 45.1° 、 47.4° に存在し、 15.5° に対する強度比 (I/I_0) は、それぞれ 1.0 、 0.24 、 0.48 、 0.17 、 0.04 、 0.11 、 0.07 、 0.61 、 0.28 、 0.14 、 0.03 、 0.57 、 0.02 であった。

【0053】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質を、実施例4と同様に正極に作製した。この正極は、見かけ上の表面積 4 cm^2 、電極厚み $88\text{ }\mu\text{m}$ (集電体の厚みが $20\text{ }\mu\text{m}$) であった。

正極の評価

実施例7と同様にして評価を行った。

【0054】 その結果、前記のごとく作製した LiMnO_2 正極の2回目の放電容量は、 117 mAh/g 、平均電位は 2.75 V であった。

実施例13

正極活物質の合成

400°C で5時間、0.1体積%の水素を混合した窒素雰囲気中で焼成した以外は、実施例10と同様に正極活物質 LiMnO_2 を得た。X線源に $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて、この活物質の粉末X線回折を行なった。その結果、 $10\sim 50^\circ$ の間における回折角 2θ に存在するおもな

回折線のピークは、 15.4° 、 18.7° 、 24.7° 、 35.5° 、 36.9° 、 37.5° 、 39.3° 、 40.7° 、 42.5° 、 45.1° 、 47.3° に存在し、 15.4° に対する強度比 (I/I_0) は、それぞれ 1.0 、 0.09 、 0.62 、 0.19 、 0.10 、 0.08 、 0.51 、 0.26 、 0.15 、 0.66 、 0.03 であった。

【0055】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質を、実施例4と同様に正極に作製した。この正極は、見かけ上の表面積 4 cm^2 、電極厚み $82\text{ }\mu\text{m}$ (集電体の厚みが $20\text{ }\mu\text{m}$) であった。

正極の評価

実施例7と同様にして評価を行った。

【0056】 その結果、前記のごとく作製した LiMnO_2 正極の2回目の放電容量は、 130 mAh/g 、平均電位は 2.81 V であった。

実施例14

正極活物質の合成

800°C で5時間、 25°C の一定温度に保たれたベンゼンにアルゴンをバブルさせ、ベンゼンを含有したアルゴンを焼成容器にフローさせながら焼成した以外は、実施例10と同様に正極活物質 LiMnO_2 を得た。X線源に $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて、この活物質の粉末X線回折を行なった。その結果、 $10\sim 50^\circ$ の間における回折角 2θ に存在するおもな回折線のピークは、 15.4° 、 18.8° 、 24.7° 、 35.6° 、 36.9° 、 37.5° 、 39.3° 、 40.7° 、 42.5° 、 45.0° 、 47.3° に存在し、 15.4° に対する強度比 (I/I_0) は、それぞれ 1.0 、 0.15 、 0.61 、 0.15 、 0.13 、 0.09 、 0.58 、 0.28 、 0.10 、 0.55 、 0.04 であった。

【0057】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質を、実施例4と同様に正極に作製した。この正極は、見かけ上の表面積 4 cm^2 、電極厚み $81\text{ }\mu\text{m}$ (集電体の厚みが $20\text{ }\mu\text{m}$) であった。

正極の評価

実施例7と同様にして評価を行った。

【0058】 その結果、前記のごとく作製した LiMnO_2 正極の2回目の放電容量は、 122 mAh/g 、平均電位は 2.93 V であった。

実施例15

正極活物質の合成

50°C の一定温度に保たれた1-ペンタノールにアルゴンをバブルさせ、1-ペンタノールを含んだアルゴンを焼成容器にフローさせた以外は実施例10と同様に焼成し、正極活物質 LiMnO_2 を得た。X線源に $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて、この活物質の粉末X線回折を行なった。その結果、 $10\sim 50^\circ$ の間における回折角 2θ に存在す

るおもな回折線のピークは、 15.5° 、 18.7° 、 24.7° 、 35.6° 、 36.3° 、 36.9° 、 37.5° 、 39.3° 、 40.8° 、 42.6° 、 44.1° 、 45.1° 、 47.4° に存在し、 15.5° に対する強度比 (I/I_0) は、それぞれ1.0、0.21、0.56、0.17、0.08、0.14、0.04、0.51、0.26、0.11、0.09、0.71、0.05であった。

【0059】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質を、実施例4と同様に正極に作製した。この正極は、見かけ上の表面積 4 cm^2 、電極厚み $77\text{ }\mu\text{m}$ (集電体の厚みが $20\text{ }\mu\text{m}$)であった。

正極の評価

実施例7と同様にして評価を行った。

【0060】 その結果、前記のごとく作製した LiMnO_2 正極の2回目の放電容量は、 116 mAh/g 、平均電位は 2.85 V であった。

実施例16

正極活物質の合成

25°C の一定温度に保たれた酪酸エチルにアルゴンをバブルさせ、酪酸エチルを含んだアルゴンを焼成容器にフローさせた以外は実施例10と同様に焼成し、正極活物質 LiMnO_2 を得た。X線源に $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて、この活物質の粉末X線回折を行なった。その結果、 $10\sim 50^\circ$ の間における回折角 2θ に存在するおもな回折線のピークは、 15.5° 、 18.7° 、 24.9° 、 35.6° 、 36.3° 、 36.9° 、 37.6° 、 39.3° 、 40.8° 、 42.6° 、 44.1° 、 45.1° 、 47.4° に存在し、 15.5° に対する強度比 (I/I_0) は、それぞれ1.0、0.19、0.52、0.16、0.06、0.13、0.05、0.53、0.25、0.12、0.07、0.62、0.03であった。

【0061】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質を、実施例4と同様に正極に作製した。この正極は、見かけ上の表面積 4 cm^2 、電極厚み $79\text{ }\mu\text{m}$ (集電体の厚みが $20\text{ }\mu\text{m}$)であった。

正極の評価

実施例7と同様にして評価を行った。

【0062】 その結果、前記のごとく作製した LiMnO_2 正極の2回目の放電容量は、 111 mAh/g 、平均電位は 2.89 V であった。

実施例17～19

正極活物質の合成

電解二酸化マンガン (IC No.1) と酸化リチウムとを、リチウムとマンガンとの比で、 $\text{Li}:\text{Mn}=1:1$ になるように秤量し、さらにナフタレンをマンガンと炭素との比で、 $\text{Mn}:\text{C}=1:3$ 、 $1:5$ 、 $1:1$

0となるように、それぞれ秤量し、実施例1と同様にベレットを作った。これらを直径 3 cm 、長さ 1 m の焼成管に入れ、 700°C で5時間、窒素中で焼成し、正極活物質 LiMnO_2 を得た。X線源に $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて、これら活物質の粉末X線回折を行なった。その結果、 $10\sim 50^\circ$ の間における回折角 2θ に存在するおもな回折線のピークは、 15.4° 近傍、 18.8° 近傍、 24.7° 近傍、 35.6° 近傍、 36.2° 近傍、 36.9° 近傍、 37.5° 近傍、 39.3° 近傍、 40.7° 近傍、 42.5° 近傍、 44.0° 近傍、 45.0° 近傍、 47.3° 近傍に存在し、 15.4° 近傍に対する 18.8° 近傍の強度比 (I/I_0) は、それぞれ0.85、0.65、0.59であった。

【0063】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質を、実施例4と同様に正極に作製した。これら正極は、見かけ上の表面積 4 cm^2 、電極厚み $85\text{ }\mu\text{m}$ 、 $73\text{ }\mu\text{m}$ 、 $82\text{ }\mu\text{m}$ (集電体の厚みが $20\text{ }\mu\text{m}$)であった。

正極の評価

実施例7と同様にして評価を行った。

【0064】 その結果、前記のごとく作製した LiMnO_2 正極の2回目の放電容量は、それぞれ 112 mAh/g 、 119 mAh/g 、 116 mAh/g 、平均電位は 2.95 V 、 2.88 V 、 2.79 V であった。

実施例20～22

正極活物質の合成

電解二酸化マンガン (IC No.1)、酸化リチウム及びナフタレンを用いて、実施例17～19と同様にベレットを作った。これらを直径 10 cm 、長さ 1 m の焼成管に入れ、 700°C で5時間、窒素雰囲気中で焼成し、正極活物質 LiMnO_2 を得た。X線源に $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて、これら活物質の粉末X線回折を行なった。その結果、 $10\sim 50^\circ$ の間における回折角 2θ に存在するおもな回折線のピークは、 15.4° 近傍、 18.8° 近傍、 24.7° 近傍、 35.6° 近傍、 36.2° 近傍、 36.9° 近傍、 37.5° 近傍、 39.3° 近傍、 40.7° 近傍、 42.5° 近傍、 44.0° 近傍、 45.0° 近傍、 47.3° 近傍に存在し、 15.4° 近傍に対する 18.8° 近傍の強度比 (I/I_0) は、それぞれ1.1、0.84、0.82であった。

【0065】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質を、実施例4と同様に正極に作製した。これら正極は、見かけ上の表面積 4 cm^2 、電極厚み $85\text{ }\mu\text{m}$ 、 $73\text{ }\mu\text{m}$ 、 $82\text{ }\mu\text{m}$ (集電体の厚みが $20\text{ }\mu\text{m}$)であった。

正極の評価

実施例7と同様にして評価を行った。

【0066】 その結果、前記のごとく作製した LiMnO_2 正極の2回目の放電容量は、それぞれ 101 mAh/g 、 113 mAh/g 、 109 mAh/g 、平均電位は 3.15 V 、

3. 0.1 V、2.95 Vであった。

実施例23

正極活物質の合成及び正極の作製

実施例2と同様にして、正極活物質の合成及び正極の作製を行い、直径15mm、重量50mgのペレットを作製した。

【0067】 負極の作製

負極の活物質は、熱分解によって得られた炭素を用いた。その合成方法は、プロパンを出発原料とし、常圧下の気相熱分解法によって、基板としてニッケル箔（4cm²）を用いて炭素を堆積させた。このときの熱分解温度は約750℃、熱分解時間は約2時間であった。このようにして得られた熱分解炭素を、常法のX線回折法で測定すると、（002）面の面間隔 d_{002} は0.337nm、（002）面方向の結晶子厚さ L_c は15nmであった。また、アルゴンレーザーラマン法による測定では、1580cm⁻¹付近のピーク強度に対する1360cm⁻¹付近のピーク強度の比（R値）が0.46であった。

【0068】上記の方法により熱分解炭素を堆積したニッケル箔にニッケル金属線をスポット溶接し、ターミナルを取った。さらに、これを200℃で減圧乾燥して、水分除去し、負極として用いた。この負極においては、活物質量は16mgであった。

電池の評価

電池はビーカー型セルを用い、正極及び負極を上記で作製したものをを用いて評価した。電解液としては、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの1:1混合溶媒に1mol/lの過塩素酸リチウムを溶解したものをを用いた。

【0069】充放電試験は、0.2mAの一定電流で、初めに4.1Vまで充電を行い、続いて同じ電流で1.0Vまで放電を行った。2回目以降も同じ電流で、同じ電位の範囲の充放電を繰返し、電池の評価を行った。その結果、前記のごとく作製した電池の2回目の放電容量は4mAh、平均電位は2.4Vであった。

実施例24

正極活物質の合成及び正極の作製

実施例2と同様にして、正極活物質の合成及び正極の作製を行い、直径20mm、重量0.25gのペレットを作製した。

【0070】 負極の作製

マダガスカル産の天然黒鉛（鱗片状、粒径11μm、 d_{002} は0.337nm、 L_c は27nm、 L_a は17nm、R値は0、比表面積8m²/g）にノニオン系の分散剤を添加し、ポリテトラフルオロエチレン（乾燥後、酸化銅付着黒鉛複合体とポリテトラフルオロエチレンとの重量比は、87:13である。）のディスパージョン液を加えてペースト状にした。これを、銅箔よりなる集電体の両面に塗布した。60℃で乾燥した後、240℃

の温度で熱処理し、プレスした。その後さらに200℃の温度で減圧乾燥して水分除去したものを、負極活物質として用いた。この負極活物質は表面積8cm²、重量は78mgであった。

【0071】 電池の評価

電池はビーカー型セルを用い、正極及び負極を上記で作製したものをを用いて評価した。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの1:1混合溶媒に、1mol/lの過塩素酸リチウムを溶解したものをを用いた。充放電試験は、2mAの一定電流で、初めに4.1Vまで充電を行い、続いて同じ電流で2.0Vまで放電を行った。2回目以降も同じ電流で、同じ電位の範囲の充放電を繰返し、電池の評価を行った。

【0072】その結果、前記のごとく作製した電池の2回目の放電容量は、21mAh、平均電位は2.5Vであった。

実施例25

正極活物質の合成及び正極の作製

実施例5と同様にして、正極活物質の合成を行い、実施例1と同様にして、正極の作製を行い、直径15mm、厚み0.77mmのペレットを作製した。

【0073】 負極の作製

実施例8の負極活性物質（マダガスカル産の天然黒鉛）を用い、ポリテトラフルオロエチレンと共にそれぞれ10:1の割合で混合し、加圧成形を行って直径14mm、厚み0.57mmのペレットを作製した。その際、集電体として作用するニッケルメッシュも一体的になるように加圧成形した。水分除去のために200℃で減圧乾燥したものを負極として用いた。

【0074】 電池の組み立て

図5に示すように、電池は、主として正極缶1、正極3、負極缶4及び負極6からなる。まず、正極缶1の内底面に、正極集電体2を溶接によって取り付け、その外周部に、絶縁パッキング8を配設した。さらに、正極集電体2上に正極3を圧着した。次いで、正極3の上にポリプロピレン不織布のセパレータ7を載置し、このセパレータ7に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチレンカーボネートの体積比が2:1:3の混合溶液に電解質LiPF₆を1mol/リットルになるように溶解した電解液を含浸させる。一方、負極缶4の内面に負極集電体5を溶接し、この負極集電体5上に負極6を圧着した。次いで、セパレータ7の上に負極6を重ね、正極缶1と負極缶4とを絶縁パッキング8を介らせてかしめ、密封し、コイン型電池を作製した。なお、電池の容量は全て負極に基づいて規定した。

【0075】 電池の評価

作製したコイン型電池はすべて充放電電流1mA、充電上限電圧4.2Vに達した後、4.0Vの定電圧充電を行い、充電時間を30時間とし、放電の下限電圧を2.0Vとして充放電試験を行った。評価には、電池の放電

容量測定を行った。

【0076】その結果、放電における平均電圧が2.7Vであり、2サイクル目の放電容量は20mAh、20サイクル目の放電容量の平均値は17mAhであった。比較例1

正極活物質の合成

電解二酸化マンガ (IC No.1) と炭酸リチウムとを、リチウムとマンガンの比で $Li:Mn=1:1:2$ になるように秤量し、実施例1と同様にペレットを作った。これを700℃で5時間、空気雰囲気中で焼成し、正極活物質 $LiMn_2O_{3.9}$ ($Li_{0.5}MnO_{1.95}$) を得た。X線源にCuK α 線を用いて、この活物質の粉末X線回折を行なった。その結果を図6に示す。図6から、この活物質は、 $LiMn_2O_4$ であることが確認された。

【0077】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質を、アセチレンブラック及びポリテトラフルオロエチレンと共にそれぞれ100:15:5の割合で混合した以外は、実施例1と同様にして、直径20mm、重量0.25gのペレットを作製した。

正極の評価

実施例1と同様にして評価を行った。

【0078】その結果、前記のごとく作製した $LiMn_2O_4$ 正極の2回目の放電容量は、85mAh/g、平均電位は3.87Vであった。

比較例2

正極活物質の合成

電解二酸化マンガ (IC No.1) と炭酸リチウムとを、リチウムとマンガンの比で、 $Li:Mn=1:1$ になるように秤量し、実施例1と同様にペレットを作った。これを700℃で3時間、空気雰囲気中で焼成し、正極活物質 $Li_{1.9}Mn_2O_{4.5}$ ($Li_{0.95}MnO_{2.25}$) を得た。X線源にCuK α 線を用いて、この活物質の粉末X線回折を行なった。その結果を図7に示す。図7から、この活物質は、 $LiMn_2O_4$ と Li_2MnO_3 との混合物であることが確認され、15.5°付近にピークがないことが確認された。

【0079】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質をアセチレンブラック及びポリテトラフルオロエチレンと共にそれぞれ100:15:5の割合で混合した以外は、実施例1と同様にして、直径20mm、重量0.25gのペレットを作製した。

正極の評価

実施例1と同様にして評価を行った。

【0080】その結果、前記のごとく作製した正極の2回目の放電容量は、51mAh/g、平均電位は3.79Vであった。

比較例3

正極活物質の合成

電解二酸化マンガ (IC No.1) と炭酸リチウムとをリチウムとマンガンの比で、 $Li:Mn=1:5:1$ になるように秤量し、実施例1と同様にペレットを作った。これを800℃で3時間、空気雰囲気中で焼成し、正極活物質 $Li_{1.3}MnO_{2.3}$ を得た。X線源にCuK α 線を用いて、この活物質の粉末X線回折を行なった。その結果を図8に示す。図8から、この活物質は、 $LiMn_2O_4$ と Li_2MnO_3 の混合物であることが確認された。また、15.5°付近のピーク強度に対する18.8°付近のピーク強度の比は3.8であった。

【0081】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質をアセチレンブラック及びポリテトラフルオロエチレンと共にそれぞれ100:15:5の割合で混合した以外は、実施例1と同様にして、直径20mm、重量0.25gのペレットを作製した。

正極の評価

実施例1と同様にして評価を行った。

【0082】その結果、前記のごとく作製した正極の2回目の放電容量は、89mAh/g、平均電位は2.71Vであった。

比較例4

正極活物質の合成

電解二酸化マンガ (IC No.1) と水酸化リチウムとを、リチウムとマンガンの比で $Li:Mn=1:1:1$ になるように秤量し、実施例1と同様にペレットを作った。これを700℃で5時間、15体積%の酸素を混合した窒素雰囲気中で焼成し、正極活物質 $Li_{0.9}MnO_{2.1}$ を得た。X線源にCuK α 線を用いて、この活物質の粉末X線回折を行なった。その結果、10~50°の間における回折角 2θ に存在するおもな回折線のピークは、15.3°、18.8°、21.0°、21.9°、24.7°、28.3°、33.0°、35.6°、36.3°、37.0°、37.5°、38.0°、38.7°、39.3°、40.8°、42.4°、42.9°、43.9°、45.1°、46.9°、47.4°、48.2°、49.1° に存在し、15.3°に対する強度比 (I/I_0) は、それぞれ1.0、0.7、0.05、0.08、0.70、0.05、0.20、0.20、0.19、0.21、0.10、0.06、0.03、0.60、0.80、0.16、0.02、0.17、0.75、0.03、0.05、0.04、0.03であった。この活物質は27~33°の回折角 2θ にピークがあった。

【0083】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質を用いて、実施例4と同様にして正極を作製した。この正極は、見かけ上の表面積4cm²、電極の厚みが33 μ m (集電体の厚みが20 μ m) であった。

正極の評価

実施例4と同様にして評価した。

【0084】その結果、前記のごとく作製した $\text{Li}_{0.9}\text{MnO}_{2.1}$ 正極の2回目の放電容量は、73mAh/g、平均電位は2.81Vであった。

比較例5

正極活物質の合成

電解二酸化マンガン(IC No.1)と水酸化リチウムとをリチウムとマンガンのと比で、 $\text{Li}:\text{Mn}=1:1$ になるように秤量し、実施例1と同様にペレットを作った。これを750℃で7時間、20体積%の酸素を混合した窒素雰囲気中で焼成し、正極活物質 $\text{LiMnO}_{2.2}$ を得た。X線源に $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて、この活物質の粉末X線回折を行なった。その結果、10~50°の間における回折角 2θ に存在するおもな回折線のピークは、15.4°、18.7°、21.0°、23.0°、24.6°、28.3°、33.1°、35.6°、36.2°、37.0°、37.6°、38.0°、38.9°、39.3°、40.7°、42.5°、42.9°、44.0°、45.0°、46.9°、47.4°、48.2°、49.0°に存在し、15.4°に対する強度比(I/I_0)は、それぞれ1.0、1.0、0.08、0.13、0.80、0.09、0.04、0.20、0.21、0.30、0.10、0.10、0.04、0.55、0.23、0.20、0.04、0.23、1.3、0.04、0.03、0.04、0.08であった。この活物質は27~33°の回折角 2θ にピークがあった。

【0085】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質を用いて、実施例4と同様に正極を作製した。この正極は、見かけ上の表面積 4cm^2 、電極の厚みが $63\mu\text{m}$ (集電体の厚みが $20\mu\text{m}$)であった。

正極の評価

実施例6と同様にして評価した。

【0086】その結果、前記のごとく作製した $\text{LiMnO}_{2.2}$ 正極の2回目の放電容量は、63mAh/g、平均電位は3.13Vであった。

比較例6

正極活物質の合成、評価

電解二酸化マンガン(IC No.1)と水酸化リチウムとをリチウムとマンガンとの比で、 $\text{Li}:\text{Mn}=1:1$ になるように秤量し、実施例1と同様にペレットを作った。これを350℃で7時間、窒素雰囲気中で焼成し、正極活物質 $\text{LiMnO}_{2.3}$ を得た。X線源に $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて、この活物質の粉末X線回折を行なった。その結果、ブロードなピークを示した。これより15.2~15.6°のピーク強度と18.6~18.8°のピーク強度の比は求まらなかった。

【0087】以上のようにして得られた正極活物質を用

いて、比較例4と同様にして正極を作製し、評価したところ、初めの充電量が36mAh/gと小さく、充電状態から始められないことが分かった。

比較例7

正極活物質の合成

電解二酸化マンガン(IC No.1)と酸化リチウムとを、リチウムとマンガンのと比で、 $\text{Li}:\text{Mn}=1:1$ になるように秤量し、実施例1と同様にペレットを作った。これを900℃で5時間、60体積%のプロパンを混合した窒素雰囲気中(ボンベからガスフローで供給した)で焼成したところ、気相でガスが発生し、正極活物質との混合物として得られたため、正極として使用することができなかった。

比較例8

正極活物質の合成

電解二酸化マンガン(IC No.1)と酸化リチウムとを、リチウムとマンガンのと比で、 $\text{Li}:\text{Mn}=1:1$ になるように秤量し、実施例1と同様にペレットを作った。これを250℃で20時間、55体積%のプロパンを混合した窒素雰囲気中(ボンベからガスフローで供給した)で焼成し、正極活物質 $\text{LiMnO}_{2.2}$ を得た。X線源に $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて、この活物質の粉末X線回折を行なった。その結果、15.5°近傍にピークは観測されなかった。

【0088】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質を用いて、実施例4と同様に正極を作製した。この正極は、見かけ上の表面積 4cm^2 、電極の厚みが $89\mu\text{m}$ (集電体の厚みが $20\mu\text{m}$)であった。

正極の評価

実施例7と同様にして評価した。

【0089】その結果、前記のごとく作製した $\text{LiMnO}_{2.2}$ 正極の2回目の放電容量は、75mAh/g、平均電位は3.11Vであった。

比較例9

正極活物質の合成

400℃で5時間、40体積%の水素を混合した窒素雰囲気中で焼成した以外は、実施例10と同様に正極活物質 $\text{LiMnO}_{1.7}$ を得た。X線源に $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて、この活物質の粉末X線回折を行なった。その結果、15.5°近傍にピークは観測されなかった。

【0090】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質を、実施例4と同様に正極に作製した。この正極は、見かけ上の表面積 4cm^2 、電極厚み $77\mu\text{m}$ (集電体の厚みが $20\mu\text{m}$)であった。

正極の評価

実施例7と同様にして評価を行った。

【0091】その結果、前記のごとく作製した $\text{LiMnO}_{1.7}$ 正極の2回目の放電容量は、30mAh/g、平均電

位は3.24Vであった。

比較例10

正極活物質の合成

200℃で5時間、40体積%の水素を混合した窒素雰囲気中で焼成した以外は、実施例11と同様に正極活物質 $\text{LiMnO}_{1.9}$ を得た。X線源に $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて、この活物質の粉末X線回折を行なった。その結果、 15.5° 近傍にピークは観測されなかった。

【0092】 正極の作製

以上のようにして得られた正極活物質を、実施例4と同様に正極に作製した。この正極は、見かけ上の表面積 4cm^2 、電極厚み $83\mu\text{m}$ （集電体の厚みが $20\mu\text{m}$ ）であった。

正極の評価

実施例7と同様にして評価を行った。

【0093】 その結果、前記のごとく作製した $\text{LiMnO}_{1.9}$ 正極の2回目の放電容量は、 6.3mAh/g 、平均電位は3.02Vであった。

【0094】

【発明の効果】 本発明による非水系二次電池によれば、負極としてリチウムを含むか又はリチウムが挿入・脱離可能な活物質と、正極としてリチウム・マンガン複合酸化物を含む活物質との組み合わせのように、安価な原料を使用することができるとともに、そのような組み合わせにおいても、繰返し充放電によってデンドライトの発生しない良好な非水型二次電池を得ることができる。また、従来必要であった正極の放電又は負極の充電工程を

行う必要なくなるので、電池製造工程を比較的簡素化することができる。

【0095】 さらに、本発明による非水系二次電池の正極活物質の製造方法によれば、原料化合物を、10%以下の酸素が含まれた雰囲気、減圧雰囲気又は真空雰囲気で焼成することにより、所望のリチウム・マンガン複合酸化物を好適に作成することができる。また、原料化合物の焼成雰囲気を、還元性雰囲気にすると、焼成温度をさらに低くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1における正極活物質を合成するための原料である $\text{Li}_{2.1}\text{MnO}_{3.0}$ のX線回折パターンである。

【図2】 実施例1で合成した正極活物質 $\text{Li}_{1.1}\text{MnO}_{2.1}$ のX線回折パターンである。

【図3】 実施例2で合成した正極活物質 LiMnO_2 のX線回折パターンである。

【図4】 実施例3で合成した正極活物質 $\text{LiMnO}_{1.9}$ のX線回折パターンである。

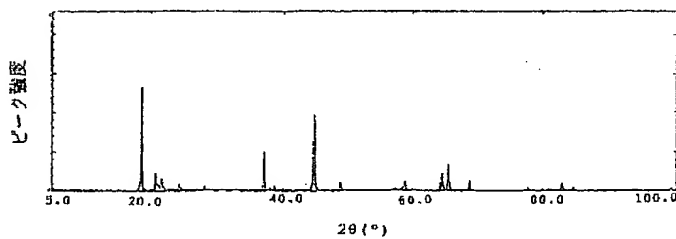
【図5】 本発明の非水系二次電池を示す概略断面図である。

【図6】 比較例1で合成した正極活物質 $\text{LiMn}_2\text{O}_{3.9}$ のX線回折パターンである。

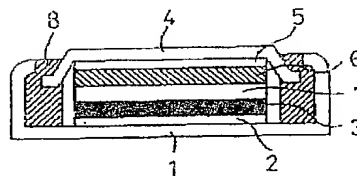
【図7】 比較例2で合成した正極活物質 $\text{Li}_{1.9}\text{Mn}_2\text{O}_{4.6}$ のX線回折パターンである。

【図8】 比較例3で合成した正極活物質 $\text{Li}_{1.2}\text{MnO}_{2.3}$ のX線回折パターンである。

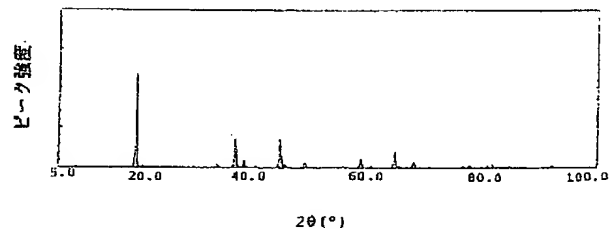
【図1】



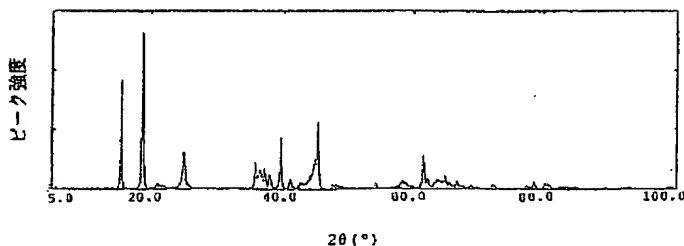
【図5】



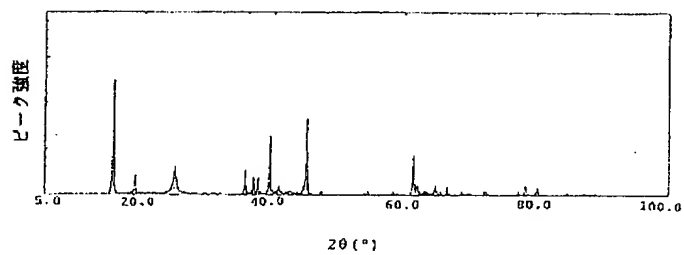
【図6】



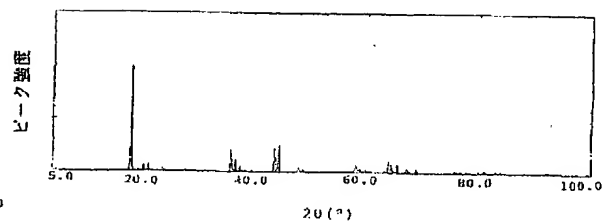
【図2】



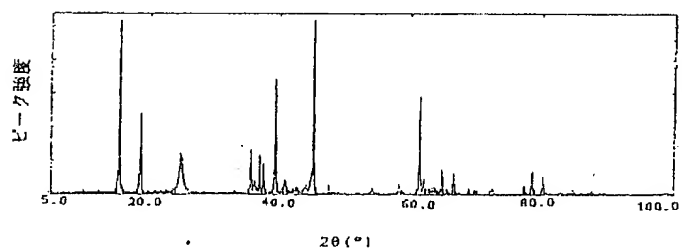
【図3】



【図7】



【図4】



【図8】

